

Diacetontolylphosphinsäure, $C_6H_{12}(C_7H_7)PO_3$.

Ein Gemisch von *p*-Tolylphosphorchlorür und Aceton reagirt mit Phosphorpentoxyd ebenso wie ein solches unter Anwendung von Phenylphosphorchlorür. In der gleichen Weise, wie oben angegeben, erhält man aus dem Reactionsproduct Diaceton-*p*-tolylphosphinsäure in schmalen, glänzenden Blättchen, die bei 102—103° schmelzen und wasserfrei sind, also keine Gewichtsabnahme bei 100° zeigen. Die Verbindung ist in heissem Wasser etwas leichter löslich als die Phenylverbindung, leicht löslich in Alkohol und, da sie wasserfrei ist, auch in Aether. Die Analyse führte zu der Formel:



	Berechnet	Gefunden
C	61.41	61.29 pCt.
H	7.48	7.43 „

Das Silbersalz der Säure $C_6H_{11}Ag(C_7H_7)PO_3$ wird erhalten, indem man die verdünnte Lösung der Säure in wässrigem Ammoniak mit salpetersaurem Silber versetzt und die Flüssigkeit auf dem Wasserbade eindampft. Das Salz scheidet sich dann schon aus der heissen Flüssigkeit in feinen, glänzenden Nadeln aus, die mit wenig kaltem Wasser abgewaschen werden können.

Die weitere Untersuchung dieser so schön krystallisirenden und recht beständigen Klasse von Verbindungen, namentlich die Oxydation derselben, wird auch wohl zu einer sicheren Ansicht über die Constitution der einfachen Säure, aus der sie sich ableiten, führen.

Aachen, im April 1886.

215. A. Polis: Ueber aromatische Siliciumverbindungen.

[Zweite Mittheilung.]

[Aus dem organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 19. April.)

In meiner ersten Mittheilung¹⁾ habe ich eine Reihe aromatischer Siliciumverbindungen beschrieben, die sich leicht nach der Reaction von Michaelis und Reese²⁾ erhalten lassen. Ich habe jetzt die physikalischen Eigenschaften derselben näher untersucht und einige Derivate des Tetraphenylsiliciums dargestellt, die im Nachfolgenden beschrieben werden sollen.

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 1542.

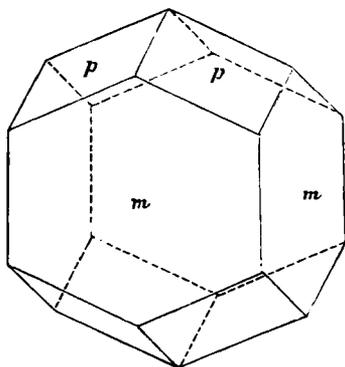
²⁾ Ann. Chem. Pharm. 229, 296.

1. Tetraphenylsilicium und Derivate desselben.

Bei der wiederholten Darstellung grösserer Mengen von Tetraphenylsilicium ergab sich, dass die Ausbeute an demselben durch einen Ueberschuss an Chlorbenzol in Folge von Bildung brauner, harziger Producte herabgedrückt wird, während ein geringer Ueberschuss an Siliciumchlorid direct ein sehr reines Tetraphenylsilicium in fast theoretischer Menge resultiren lässt. Ferner hat sich gezeigt, dass ein Zusatz von Essigester auch durch Hinzufügen einer kleinen Menge von Tetraphenylsilicium ersetzt werden kann; endlich ist auch mehrfach die Reaction ohne Zusatz einer fremden Substanz eingetreten, allerdings immer erst nach einiger Zeit. Wenn es sich um die Darstellung ganz reiner Verbindung handelt, so ist es vortheilhafter, anstatt die aus Benzol krystallisirte Verbindung in Aether zu lösen, dieses in heissem Chloroform zu thun, in welchem der Körper viel leichter löslich ist, und aus dem derselbe in grossen Krystallen erhalten wird.

Herr Professor Arzruni hatte die Güte dieselben zu messen und theilte mir darüber folgendes mit.

»Die Krystalle gehören dem tetragonalen Krystallsystem an, zeigen aber nicht immer denselben Habitus. Von zwei Krystallisationen, die zur Untersuchung vorlagen, bestand die eine aus prismatisch, die andere aus pyramidal entwickelten Krystallen. — Nur die ersteren eigneten sich zur Messung, da sie genügend ebene und glänzende Flächen aufwiesen. Sie zeigten vorherrschend ein Prisma, welches als das Deuteroprisma (100) angenommen wurde, daneben eine Proto-
pyramide, die zur Grundform (111) gewählt wurde. Ausserdem zeigen alle Krystalle die Neigung zur



Ausbildung der Basis, die jedoch nur als eine Grube auftritt, ohne sich zu einer wirklichen ebenen Fläche zu gestalten. Sie liefert daher auch keinen definirten Reflex, sondern nur einen verschwommenen Lichtschein. An einigen Krystallen beobachtet man eine tafelartige Ausbildung, durch Vorherrschen zweier parallelen Flächen des Deuteroprismas. — Die an mehreren Krystallen angestellten Messungen ergaben ziemlich übereinstimmend miteinander und mit den durch Rechnung erhaltenen Werthen folgende Zahlen:

	Gemessen:	Gerechnet:
m (100) . m' (010)	90° 0'	90° 0'
m (100) . p (111)	68 10½	68 4½
p (111) . p' (111̄)	*43 51	—
p (111) . p'' (111̄)	63 46½	63 45.

Der mit * bezeichnete Werth wurde der Rechnung zu Grunde gelegt und führte zum Axenverhältniss:

$$a : c = 1 : 0.43969.$$

Die Krystalle der zweiten Portion eigneten sich, wie gesagt, nicht zur Messung, da sie ausnahmslos stark gerundete Pyramidenflächen aufwiesen. Sie zeichneten sich aber durch eine Eigenthümlichkeit aus, die einer Erwähnung werth ist. Neben der Pyramide trat auch das Deuteroprisma, und zwar mit ebenen aber untergeordneten Flächen auf. Nur eine Fläche dieser Form war gross. Sie nahm den ganzen Raum von vier Octanten ein, ohne dass auch eine Spur von Pyramidenflächen da zu sehen wäre. Dagegen waren am entgegengesetzten Ende derselben Nebenaxe alle vier Pyramidenflächen in vollkommener Entwicklung und gleichmässiger Ausdehnung. Durch diese Ausbildung erhalten die Krystalle das Aussehen von hemimorphen, ohne es in Wirklichkeit zu sein — eine Erscheinung, welche auffallender Weise auch bei den weiter zu beschreibenden Siliciumverbindungen statthat. Die Krystalle des Tetraphenylsiliciums sind wasserhell, farblos, stark lichtbrechend, ausserordentlich stark glänzend.

Von Spaltbarkeit konnte nichts wahrgenommen werden. — Die optischen Constanten der Substanz sind, wegen der Kleinheit der Krystalle, nicht bestimmt worden.◀

Die aus Chloroform umkrystallisirte Substanz hat ein specifisches Gewicht von 1.0780 bei 20° (im Pyknometer bestimmt) und schmilzt bei 233°; der früher von mir angegebene Schmelzpunkt 228° bezog sich auf die aus vielem Aether erhaltene Substanz, der jedenfalls noch Spuren von Verunreinigungen anhafteten, und deshalb zu niedrig gefunden wurde. Das Siliciumtetraphenyl ist in Aether und Alkohol schwer löslich, etwas leichter in kaltem Chloroform, Aceton, Kohlenstofftetrachlorid, Schwefelkohlenstoff und Eisessig, aus letzterem krystallisirt die Verbindung in wolligen, dünnen Fäden. Am leichtesten löst sich die Substanz in Chlorbenzol und heissem Benzol. Sie ist über dem Siedepunkte des Phosphorpentasulfids (530°) unzersetzt destillirbar und verbrennt beim Erhitzen an der Luft unter Abscheidung leichter Kieselsäureflocken, welche durch die Verbrennungsgase fortgerissen werden, ohne Rückstand zu hinterlassen. In einem indifferenten Gas, Kohlensäure, sublimirt die Substanz, welche von dem übergeleiteten Gase weggeführt wird und sich als lockere schneeartige

Masse in der Vorlage ansammelt. Im Salzsäurestrom tritt beim Erhitzen auch Sublimation ein, ohne dass die Substanz irgend eine Veränderung erleidet. Das Tetraphenylsilicium löst sich unverändert in sehr viel concentrirter heißer Schwefelsäure; mit rauchender Schwefelsäure erhitzt entstehen Sulfonsäuren. Mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 200° erhitzt, tritt auch bei 24 stündigem Erhitzen keine Veränderung ein, ein Beweis für die sehr feste Bindung der Kohlenstoffatome mit dem Silicium. Erhitzt man die Röhren auf 235°, so dass die Phenylverbindung schmilzt, so tritt jedesmal Explosion ein.

Auch Siliciumchlorid, das sich mit dem Tetraphenylsilicium unter Bildung von Phenylsiliciumchloriden umsetzen könnte, ist ohne Einwirkung auf dasselbe; 10 g der Phenylverbindung mit 8.5 g Siliciumchlorid 24 Stunden lang auf 330° erhitzt, erwiesen sich als ganz unverändert.

Tetraphenylsilicium und Brom.

Bringt man flüssiges Brom mit Tetraphenylsilicium zusammen, so wird letzteres unter Bildung kohligter Producte völlig zersetzt. Setzt man dagegen Brom zu einer Lösung des Tetraphenylsiliciums in Chloroform, so tritt allmähliche Einwirkung ein, unter Bildung von Brombenzol und condensirten Phenylsiliciumverbindungen. 17.1 g (1 Molekül) $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ in Chloroform gelöst, wurden mit 33 g (4 Moleküle) Brom versetzt und das Ganze 12 Tage in der Kälte sich selbst überlassen, wobei sich reichlich Bromwasserstoffsäure entwickelte. Dann wurde das Chloroform nebst dem überschüssigen Brom im Wasserbade abdestillirt und der Rückstand mit Petroläther wiederholt gewaschen, bis derselbe sich in ein weißes Pulver verwandelt hatte. Die filtrirte Lignoölnlösung wurde fractionirt, es resultirten 6.9 g einer Flüssigkeit vom Siedepunkte 153—156°, welche sich als fast ganz reines Brombenzol erwies. Die in Petroläther unlösliche feste Substanz wurde zunächst in Aether gelöst und mit Alkohol gefällt; dieselbe stellt ein Gemenge eines bromhaltigen und eines bromfreien Körpers dar. Behufs Trennung der beiden, wurde das Gemenge mit wenig Aether behandelt, es hinterbleibt dann eine durchscheinende Gallerte. Die ätherische Lösung wurde mit Alkohol gefällt, der ausgefallene Körper wiederum in möglichst wenig Aether gelöst, wobei abermals eine kleine Menge einer gallertartigen Masse zurückblieb. Diese Art der Trennung wurde sieben Male wiederholt, dann war das mit Alkohol ausgefallte Product frei von Brom. Die erhaltene Substanz gab auf die Formel $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{Si}_4\text{O}_7$ stimmende Zahlen.

0.2471 g Substanz ergaben 0.4269 g Kohlensäure, entsprechend 47.01 pCt. Kohlenstoff und 0.0761 g Wasser entsprechend 3.42 pCt. Wasserstoff.

Die Siliciumbestimmung wurde in der Art ausgeführt, dass die Substanz im Platintiegel längere Zeit geglüht wurde, alsdann bleibt reine Kieselsäure zurück.

0.1482 g Substanz ergaben 0.0789 g Kieselsäure, entsprechend 24.84 pCt. Silicium.

	Berechnet	Gefunden
C	47.33	47.01 pCt.
H	3.51	3.42 »
Si	24.60	24.84 »

Dieser Körper, der nur unter Mitwirkung von Feuchtigkeit entstanden sein kann, ist wahrscheinlich als eine condensirte Phenylkieselsäure zu betrachten und lässt sich als eine Orthokieselsäure $\text{Si}(\text{OH})_4$

auffassen, in der 4 Wasserstoffatome durch Silicobenzoyl $\text{---Si} \begin{matrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$ ersetzt sind: $\text{Si} \begin{matrix} \text{O}_3(\text{OSiC}_6\text{H}_5)_3 \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{matrix}$.

Man kann sie daher auch als Trisilicobenzoylkieselsäure bezeichnen. Die Substanz stellt ein weisses lockeres Pulver dar, welches nicht schmilzt und nicht flüchtig ist. Beim Erhitzen an der Luft verbrennt dasselbe unter Hinterlassung von Kieselsäure. Die Substanz ist leicht löslich in Aether und Chloroform, sehr wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Petroläther und Eisessig. Sie löst sich leicht in concentrirter Kalilauge, ohne wiederum beim Ansäuern mit Chlorwasserstoffsäure aus dieser Lösung auszufallen; auch gelingt es nicht, Salze dieser Säure darzustellen. In dieser Beziehung, sowie in ihrem Verhalten zu Kalilauge, steht diese condensirte organische Kieselsäure der Silicobenzoösäure Ladenburg's (die bei 90° schmilzt) sehr nahe.

Die neben dieser Substanz entstehende bromhaltige Verbindung habe ich noch nicht im reinen Zustande erhalten können; sie ist wahrscheinlich eine Monobromtrisilicobenzoylkieselsäure und enthält ihren Eigenschaften nach das Brom jedenfalls in einem Phenylrest.

Tetranitrophenylsilicium, $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_4$.

Tetraphenylsilicium wird beim Eintragen in ein Gemisch von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure sogleich nitirt; man muss jedoch mit grosser Vorsicht operiren, wenn man ein einigermaassen reines Product erhalten will. Zur Darstellung desselben wurden

10 Theile $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ in ein durch Eis und Kochsalz abgekühltes Gemenge von 60 Theilen rauchender Salpetersäure und 80 Theilen concentrirter Schwefelsäure in sehr kleinen Portionen und sehr allmählich eingetragen, etwa nicht nitrirte Verbindung durch Filtration über Glaswolle entfernt und die Lösung ganz allmählich unter fleissigen Umrühren in eine grosse Menge kalten Wassers eingetragen, wobei ein schneeweisser Körper in reichlicher Menge abgeschieden wurde. Derselbe wurde an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet; ihn bei höherer Temperatur zu trocknen, ist nicht vortheilhaft, es tritt dann stets Bräunung und Verharzung des Productes ein. Das resultirende weisse Pulver wurde mehrfach mit Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur behandelt, wobei die Masse einen harzigen Charakter annahm und die Eisessiglösung in kaltes Wasser eingetragen. Es scheidet sich dann der Nitrokörper in rein weissen Flocken aus, ist jedoch erst nach vielfacher Wiederholung dieser Operation rein.

0.2118 g Substanz ergaben 0.4386 g Kohlensäure, entsprechend 56.48 pCt. Kohlenstoff und 0.0783 g Wasser entsprechend 4.10 pCt. Wasserstoff.

0.2480 g Substanz gaben 21.3 cbcm Stickstoff bei 16° und 741.7 mm Barometerstand entsprechend 9.99 pCt. Stickstoff.

Ber. für $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_4$		Gefunden
C	55.78	56.48 pCt.
H	3.11	4.10 »
N	10.88	9.99 »

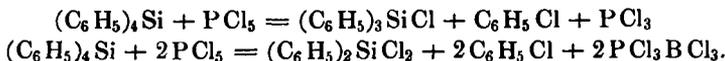
Aus diesen Zahlen ergibt sich, dass der Körper das gesuchte Tetranitrotetraphenylsilicium ist, dass demselben aber eine kleine Menge einer kohlenstoffreicheren Verbindung anhaftet. Der Körper stellt ein schwach gelblich gefärbtes Pulver dar, welches zwischen 93° und 105° schmilzt, indem es eine dunkelgelbe Farbe annimmt und harzig wird. Der Nitrokörper löst sich leicht in Benzol, Chloroform und heissem Eisessig, aus diesen Lösungsmitteln hinterbleibt er beim Verdunsten als ein hellbraunes zähes Harz, welches beim Liegen an der Luft nach und nach fest wird. In Alkohol und Petroläther ist er fast unlöslich. Beim Erhitzen schmilzt er zunächst zu einer dünnen Flüssigkeit, welche sich bei höherer Temperatur unter Verpuffen und unter Kohle- und Kieselsäureabscheidung zersetzt.

Seinem Verhalten zu siedendem Alkohol nach ist es wahrscheinlich, dass derselbe aus einem Gemisch zweier isomeren Nitroverbindungen besteht, die sich jedoch nicht von einander trennen lassen. Der Versuch, unter Anwendung von Chlornitrobenzol, ein Tetranitrophenylsilicium synthetisch darzustellen, gab ein negatives Resultat. Beim Zusammenbringen von Natrium mit einer ätherischen Lösung von Chlorsilicium und Ortho- oder Parachlornitrobenzol trat auch auf Zusatz von Essigester oder beim Erhitzen keine Reaction ein.

Auch eine Reduction der Nitroverbindung, resp. die Darstellung von Tetraamidophenylsilicium, ist bislang gescheitert, indem die Eigenschaften der gebildeten Base eine Isolirung derselben nicht gestattete.

Tetraphenylsilicium und Phosphorpentachlorid.

Einen günstigeren Verlauf, als die eben beschriebenen Versuche, ergab die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Tetraphenylsilicium, indem auf diese Weise, je nach dem Mengenverhältniss der angewandten Substanzen, Tri- und Diphenylsiliciumchlorid, $(C_6H_5)_3SiCl$ und $(C_6H_5)_2SiCl_2$, entstehen:



Triphenylsiliciumchlorid, Silicotriphenylcarbinolchlorid, $(C_6H_5)_3SiCl$. Zur Darstellung dieser Verbindung wurden 20 g (1 Molekül) Tetraphenylsilicium mit 12.5 g (1 Molekül) reinen Phosphorpentachlorids $1\frac{1}{2}$ Stunde auf 180° erhitzt, worauf der Röhreninhalt sich verflüssigt hatte, nach dem Erkalten die durch secundäre Reactionen gebildete Salzsäure ausströmen gelassen, auf's Neue, diesmal auf 240° , erhitzt und die erhaltene Flüssigkeit dann unter einem Druck von 90 mm der fractionirten Destillation unterworfen. Es ging dann zuerst Phosphorchlorür, darauf Chlorbenzol und zuletzt das Triphenylsiliciumchlorid als in der Vorlage leicht erstarrende Flüssigkeit über. Zur Entfernung anhängender Substanzen löst man die erstarrte Verbindung in heissem, wasserfreiem Ligroin, verdunstet bis auf ein kleines Volum und kühlt dann mit Eiswasser ab. Dann scheidet sich das reine Triphenylsiliciumchlorid in kleinen, farblosen Krystallen aus, die durch rasches Absaugen und nachheriges Trocknen zwischen Fliesspapier von anhängender Mutterlauge befreit werden.

0.2008 g Substanz gaben 0.5402 g Kohlensäure, entsprechend 73.37 pCt. Kohlenstoff, und 0.0948 g Wasser, entsprechend 5.25 pCt. Wasserstoff. 0.4371 g Substanz wurden mit Kalk geglüht und ergaben 0.2109 g Chlorsilber, entsprechend 11.93 pCt. Chlor.

	Ber. für $Si(C_6H_5)_3Cl$	Gefunden
C	73.33	73.37 pCt.
H	5.10	5.25 »
Cl	12.04	11.93 »

Das Triphenylsiliciumchlorid bildet farblose Krystalle, raucht an der Luft schwach und schmilzt bei $88-89^\circ$. Unter stark vermindertem Druck ist es unzersetzt destillirbar, bei gewöhnlichem Druck zersetzt es sich dagegen bei der Destillation unter Salzsäureentwicklung. Es löst sich leicht in Petroleumäther, wasserfreiem Aethyläther, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, wird dagegen

von absolutem Alkohol unter Bildung des entsprechenden Esters gelöst. Wasser wandelt das Chlorid allmählich in die folgende Verbindung um.

Si: cotriphenylcarbinol, $(C_6H_5)_3SiOH$. Diese interessante Substanz wird durch Kochen des Chlorids mit Wasser, dem man zweckmässig etwas Ammoniak zusetzt, erhalten. Sie hinterbleibt als weisses Pulver, das nach dem Trocknen mit wenig Ligroin gewaschen und dann aus Aether umkrystallisirt wird.

0.1791 g Substanz gaben 0.5101 g Kohlensäure, entsprechend 77.69 pCt. Kohlenstoff, und 0.0929 g Wasser, entsprechend 5.76 pCt. Wasserstoff.

	Ber. für $Si(C_6H_5)_3OH$	Gefunden
C	78.23	77.69 pCt.
H	5.81	5.76 „

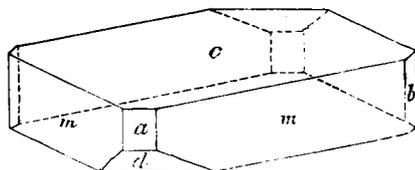
Das Silicotriphenylcarbinol bildet farblose, durchsichtige Krystalle, die bei $139-141^{\circ}$ schmelzen, löst sich leicht in Aether, Alkohol, Chloroform, Benzol und lässt sich unzersetzt destilliren.

Diphenylsiliciumchlorid $(C_6H_5)_2SiCl_2$ wird, entsprechend dem bei dem Triphenylsiliciumchlorid angegebenen, unter Anwendung der doppelten Menge von Phosphorpentachlorid erhalten und bildet eine farblose Flüssigkeit, die bei 230 bis 237° unter 90 mm Druck siedet.

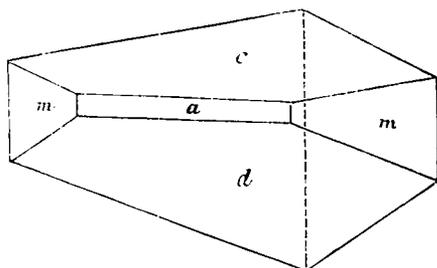
2. Tetratolylsilicium.

Die Darstellung des *p*-Tetratolylsiliciums $(C_7H_7)_4Si$ habe ich schon in der früheren Mittheilung beschrieben. Die Verbindung bildet durchsichtige, farblose Krystalle vom spec. Gewicht 1.0793 bei 20° und schmilzt glatt bei 228° . Sie krystallisirt leicht in grossen, allerdings nicht gut ausgebildeten Krystallen beim Verdunsten der Chloroformlösung. Aus den Mittheilungen des Hrn. Prof. Arzruni über die Krystallform entnehme ich Folgendes:

»Obwohl dem monosymmetrischen System angehörend, lassen die Krystalle des *p*-Tetratolylsiliciums nicht leicht ihre wahre Natur erkennen. Ein Ausschuss bestand ausschliesslich aus Formen, die täuschend einer Combination eines tetragonalen Sphenoëders mit dem Gegensphenoëder und der Basis ähnlich sahen, während die Krystalle einer zweiten Portion zum grössten Theil hemimorph ausgebildet waren. Durch sie gelang aber auch die richtige Deutung der ersteren, deren eigenthümliche Gestaltung sich nunmehr als durch ein beständiges Fehlen oder mindestens



Zurücktreten je einer von zwei zusammengehörigen parallelen Flächen hervorgerufen erwies. Die sphenöeder-ähnlichen Krystalle zeigen z. B. zwei Flächen einer prismatischen Form (sie mögen als $\bar{1}10$ und $(\bar{1}\bar{1}0)$ bezeichnet werden) gross, während die bei den parallelen entweder nur sehr klein sind oder gänzlich fehlen. Dafür treten vorn



gross auf zwei Querflächen, die zur Basis (001) und zu dem negativen Hemidoma $(20\bar{1})$ gewählt werden. Endlich tritt ab und zu, aber stets nur ganz schmal, zwischen den beiden (Quer-)Flächen eine dritte Querfläche — die gerade Abstumpfung der Prismen-

kante $(110.\bar{1}\bar{1}0)$, also die Fläche (100) auf, während ihre Parallele wiederum fehlt. — In einer anderen Krystallisation bildete sich mehr ein tafelariger oder kurzprismatischer Krystallhabitus aus, durch Vorherrschen der Basis (001) oder gleichzeitiges Auftreten der Formen (110) , (100) und (010) . Letztere Fläche ist übrigens selten an beiden Enden der Symmetrieaxe in gleicher Ausdehnung. Sie tritt meist nur einseitig auf, wodurch das symmetrische Aussehen der Krystalle aufgehoben wird, um einem hemimorphen Habitus Platz zu machen. — Die beobachteten Gestalten sind nach Obigem also folgende:

$m(110)$, $a(100)$, $c(001)$, $b(010)$, $d(20\bar{1})$ und die noch nicht erwähnte Form $p(\bar{1}\bar{1}1)$.

Die zum Theil nicht befriedigende Uebereinstimmung zwischen Messung und Rechnung tritt nur da hervor, wo erstere nur einmal vorgenommen werden konnte, oder wo die Kleinheit oder die Rundung der Flächen keine genauen Messungen zuließ.

In der Tabelle sind die Resultate der Messung und Rechnung zum Vergleich neben einander gestellt.

	Gemessen:	Berechnet:
$c(001) \cdot m(110)$	$*77^{\circ} 14'$	—
$m(110) \cdot m(\bar{1}\bar{1}0)$	$*93 \ 39$	—
$m(\bar{1}\bar{1}0) \cdot p(\bar{1}\bar{1}1)$	$*44 \ 14\frac{1}{2}$	—
$p(\bar{1}\bar{1}1) \cdot c(001)$	$58 \ 13\frac{1}{2}$	$58^{\circ} 31\frac{1}{3}'$
$a(100) \cdot d(\bar{2}01)$	$35 \ 14$	$35 \ 2$
$d(\bar{2}01) \cdot c(001)$	$73 \ 19$	$73 \ 48\frac{1}{2}$
$m(110) \cdot b(010)$	$43 \ 16\frac{1}{2}$	$43 \ 10\frac{1}{2}$
$m(110) \cdot a(100)$	$46 \ 52$	$46 \ 49\frac{1}{2}$
$a(100) \cdot c(001)$	$71 \ 4$	$71 \ 9\frac{1}{2}$

Die Zahlen der zweiten Colonne sind aus denjenigen, welche in der ersten mit einem * versehen sind, berechnet worden. Diese Grundwerthe führen auch zum Axenverhältniss:

$$a : b : c = 1.12616 : 1 : 0.94196$$

und zur Schiefe der Axen $ac(\beta) = 71^{\circ} 9\frac{1}{2}'$.

Die stark glänzenden, farblosen, durchsichtigen und stark lichtbrechenden Krystalle zeigen keine Spaltbarkeit.

In optischer Beziehung konnte festgestellt werden, dass die Ebene der optischen Axen normal zur Symmetrieebene gelegen ist, und zwar in einer von vorn oben nach hinten unten, also durch den stumpfen Winkel β gehenden Ebene. Durch die Fläche $c(001)$ sind beide Axen mit schöner horizontaler Dispersion sichtbar. Neben dieser ist eine stark ausgeprägte Dispersion der Axen mit $\zeta > v$ zu beobachten. Die erste Mittellinie liegt in der Symmetrieebene und ist ihrem optischen Charakter nach negativ (also Richtung der grössten Lichtgeschwindigkeit). Der Winkel der optischen Axen in Luft ($2E$) ist für mittlere Farben approximativ zu $82\frac{1}{2}^{\circ}$ (15 Theilstriche des vertikalen Fuess'schen Polarisations-Apparates) bestimmt worden.«

Das *p*-Siliciumtetratolyl ist in Aether ziemlich schwer löslich, leichter in Schwefelkohlenstoff und kaltem Chloroform, sehr leicht löslich in warmem Chloroform und Benzol. Es siedet unzersetzt über 450° .

Beim Behandeln der Verbindung mit rauchender Salpetersäure in der Wärme wird dieselbe in der Art zersetzt, dass sich Kieselsäure abspaltet und *p*-Dinitrotoluol $C_6H_3CH_3(NO_2)_2$ vom Schmelzpunkt 72° entsteht. Durch Eintragen der Verbindung in abgekühlte Salpeterschwefelsäure wird dagegen ein Nitrosiliciumtetratolyl erhalten.

Das *m*-Tetratolylsilicium wird ähnlich wie die vorhergehende Verbindung unter Anwendung von reinem, aus Monobromtoluidin dargestellten Metabromtoluol erhalten. Die Ausbeute ist jedoch nicht so gut wie die bei der Paraverbindung und man erhält nicht so leicht ein reines Product.

Die Reaction beginnt nach wenigen Augenblicken ohne Zusatz von Essigester, sie geht weniger energisch vor sich als die Bildung der Phenylverbindung, so dass ein Kühlen des Kolbens nicht nöthig ist. Nach beendigter Reaction wurde das gebildete Chlor- und Bromnatrium, welches sich als rein erwies, abfiltrirt. Die ätherische Lösung wurde auf dem Wasserbade von Aether befreit und die syrupdicke Flüssigkeit durch längeres Reiben zum Erstarren gebracht. Die fest gewordene Masse wurde mit sehr wenig Ligroin gewaschen und in Aether gelöst, aus welcher lange, gelbe Nadeln krystallisirten. Diese wurden nochmals in Aether gelöst und die Lösung mehrere Stunden lang mit Thierkohle am Rückflusskühler gekocht. Aus dem Filtrat

resultirten immer noch gelblich gefärbte Krystalle, welche in vielem Petroläther gelöst wurden, um dann aus diesem fast farblos zu krystallisiren. Zur Reindarstellung der Substanz musste dieselbe noch dreimal aus Ligroin umkrystallisirt werden.

0.1886 g Substanz gaben 0.5907 g CO₂ entsprechend 85.42 pCt. Kohlenstoff und 0.1265 g H₂O entsprechend 7.45 pCt. Wasserstoff.

0.3368 g Substanz gaben 0.0516 g SiO₂ entsprechend 7.15 pCt. Si.

Ber. f. Si(C ₆ H ₅ CH ₃) ₄	Gefunden
C 85.68	85.42 pCt.
H 7.16	7.45 »
Si 7.16	7.15 »
<hr/>	
100.00	

Das *m*-Tetratolylsilicium bildet lang prismatische, schwach gelb gefärbte Krystalle vom spec. Gewicht 1.1188 bei 20° und vom Schmelzpunkt 150.8°. Ueber die krystallographische Untersuchung theilte mir Hr. Prof. Arzruni folgendes mit:

»Die Krystalle dieser Verbindung liessen wegen ihrer mangelhaften Ausbildung keine genauen und vollständigen Bestimmungen der geometrischen Constanten zu; und da auch ihr optisches Verhalten nicht ganz deutlich ist, so könnte vielleicht selbst das Krystallsystem als nicht sicher festgestellt angesehen werden. Indessen spricht manches für das monosymmetrische System, namentlich eine Zwillingungsverwachsung, die an diejenige der Hornblende nach der Querfläche (100) erinnert. Die Unvollkommenheit der Ausbildung der Endflächen gestattete aber keine Messung an denselben vorzunehmen, weshalb auch der Beweis für die Zwillingbildung vorläufig noch fehlt.

Die Krystalle sind äusserst dünn, tafelförmig nach derjenigen Fläche, die als vermeintliche Zwillingsebene auftritt; sie sind sehr spröde, zeigen, wie es bei lang prismatischer Ausbildung häufig der Fall ist, Quergliederung, aber keine wahrnehmbare Spaltbarkeit; ihre Farbe ist schwach gelblich, ihr Glanz und ihre Lichtbrechung, wie bei den übrigen Siliciumverbindungen, recht stark.

Es konnte nur die Neigung der zur Longitudinalzone gehörenden Flächen zu einander, und auch nur approximativ bestimmt werden, da die ermittelten Werthe innerhalb weiter Grenzen von 2—3° schwanken. —

Beobachtet wurden: *m*(110) und *a*(100). Letztere Form scheint übrigens keine einheitliche, sondern stets longitudinal in zwei gebrochenen Flächen zu sein. Die beiden vicinalen Theilflächen zeigen eine ziemlich constante Neigung gegen einander, aus welcher sich ergibt, dass die eigentliche Fläche *a*(100) nur um 0° 41½' gegen diese Theilflächen (α) geneigt ist.

Messung und Rechnung gestaltete sich wie folgt:

Gemessen	Berechnet
$\alpha : \alpha = 1^{\circ} 23'$	—
$\alpha : m = 25^{\circ} 12'$	—
$a : m =$ —	$25^{\circ} 54'$
$m : m = 128^{\circ} 8\frac{1}{2}'$	$128^{\circ} 12'$

Diese Zahlen machen keinesfalls Anspruch auf Genauigkeit: sie sind einem einzigen Krystall entnommen, während bei den anderen, speciell für den Winkel $m : m$ Zahlen herauskamen, die zwischen $126^{\circ} 2'$ und $128^{\circ} 16'$ schwankten.

In optischer Beziehung weisen die Krystalle ein Verhalten auf, welches an dasjenige von rhombischen Krystallen erinnert. — Die Richtung der Auslöschung fällt mit derjenigen der Längsausdehnung zusammen, während die Ebene der optischen Axen senkrecht dazu steht und anscheinend normal auf der Fläche $a(100)$, denn die beiden durch diese letztere im convergenten Lichte sichtbaren Büschel scheinen von zwei dem Mittelpunkte des Gesichtsfeldes aequidistanten Punkten auszugehen. Wird bei einer späteren Untersuchung von geeigneterem Material die oben erwähnte Zwillingsbildung bestätigt, so wird auch über das monosymmetrische System dieser Krystalle kein Zweifel mehr bestehen können.*

Der Körper löst sich leicht in Benzol und Chloroform, etwas schwerer in Schwefelkohlenstoff, Aether, Eisessig und Petroleumäther; er ist in Alkohol fast unlöslich. Die Substanz siedet unzersetzt oberhalb 550° .

3. Siliciumtetrabenzyl.

Die Darstellung des Siliciumtetrabenzyls $(C_6H_5CH_2)_4Si$ ist schon in meiner ersten Mittheilung angegeben worden. Die Verbindung bildet grosse farblose Krystalle vom spec. Gewicht 1.0776 bei 20° , schmilzt bei 127.5° und ist in Alkohol schwer löslich, leichter in Aether und Schwefelkohlenstoff, sehr leicht in heissem Benzol und Chloroform.

Aus letzterem krystallisirt der Körper namentlich bei langsamem Verdunsten in derben Krystallen, über die mir Hr. Prof. Arzruni die nachstehenden Mittheilungen zukommen lässt:

»Die Substanz liefert grosse, wasserhelle, flächenreiche, prismatische Krystalle des monosymmetrischen Systems, die durch ungleichmässige Ausbildung der parallelen Flächen auffallen, wobei sowohl eine Ungleichheit der beiden Enden der Symmetrieaxe, als auch von vorn und hinten gelegentlich zum Vorschein kommt.

Die beobachteten Formen sind, in der Prismenzone: 100, 010, 410, 110, 450, 120, ferner eine zwischen 110 und 450 und eine andere zwischen 120 und 010 auftretende Form, die an je einem Krystall

und mit je einer Fläche auftreten. In der Zone der Symmetrieaxe wurden beobachtet, ausser 100, noch 001 und $\bar{1}01$, endlich zwei Hemipyramiden: $\bar{1}11$ und 122.

Auffallender Weise ergeben sich die Flächen der Prismenzone meist aus ihrer normalen Lage verschoben, unter Beibehaltung ihrer Lage in der Zone selbst. Die Messungen unter einander gut übereinstimmend, sofern es sich um gleichwerthige Winkel handelt, führen, auf dieselben Grundwerthe der Axen a und b bezogen, nicht genau zu Zahlen, welche das Rationalitätsgesetz erfordert.

Von Spaltbarkeit zeigen die Krystalle keine Anzeichen. Sie sind weniger stark lichtbrechend als diejenigen der übrigen oben beschriebenen Verbindungen. — Die Ebene der optischen Axen fällt mit der Symmetrieebene zusammen; durch 100 sieht man einen Büschel, dessen Farben eine stark geneigte Dispersion vermuthen lassen.«

Das Siliciumtetrabenzyl lässt sich unzersetzt destilliren, sein Siedepunkt liegt über 550° .

216. A. Polis: Ueber eine neue analytische Methode zur Bestimmung des Siliciums in organischen Verbindungen.

[Mittheilung aus dem organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 19. April.)

Unterzieht man die analytischen Belege der früher dargestellten organischen Siliciumverbindungen einer genaueren Betrachtung, so muss es auffallen, dass nur in ganz vereinzelt Fällen der Siliciumgehalt mit unter den analytischen Zahlen als Beweismaterial für die Existenz einer Verbindung figurirt. Die einzige Methode, das Silicium in organischen Verbindungen zu bestimmen, beschränkt sich auf solche Substanzen, welche wegen ihrer Nichtflüchtigkeit bei längerem Glühen im Platintiegel das Silicium in Gestalt von Kieselsäure hinterlassen. Bleibt hierbei eine schwarze, mit Kieselsäure durchsetzte dichte Kohle zurück, so wird diese mit Soda, welcher etwas Salpeter zugesetzt ist, im Platintiegel behufs vollständiger Oxydation des Kohlenstoffs geschmolzen, der Rückstand mit verdünnter Salzsäure zersetzt und nach der für die Silicatanalyse üblichen Methode weiter behandelt. Diesen Weg hat z. B. Ladenburg zur Bestimmung des Siliciumgehaltes der